

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-216752

(P2002-216752A)

(43) 公開日 平成14年8月2日 (2002.8.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
H 0 1 M 4/52		H 0 1 M 4/52	4 G 0 4 8
C 0 1 G 51/00		C 0 1 G 51/00	5 H 0 2 8
H 0 1 M 4/32		H 0 1 M 4/32	5 H 0 5 0
10/24	Z H V	10/24	Z H V

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2001-129947(P2001-129947)	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成13年4月26日 (2001.4.26)	(71) 出願人	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
(31) 優先権主張番号	特願2000-348442(P2000-348442)	(72) 発明者	林 聖 静岡県湖西市境宿555番地 パナソニック E V エナジー株式会社内
(32) 優先日	平成12年11月15日 (2000.11.15)	(74) 代理人	100095555 弁理士 池内 寛幸 (外5名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コバルト化合物およびその製造方法ならびにそれを用いたアルカリ蓄電池用正極板およびアルカリ蓄電池

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、寿命が長く信頼性が高いアルカリ蓄電池を製造できるコバルト化合物、およびその製造方法、ならびにそれを用いたアルカリ蓄電池用正極板およびアルカリ蓄電池を提供する。

【解決手段】 水酸化コバルト粉末と水酸化ナトリウム粉末とを混合し、酸素雰囲気下で加熱処理して得られるコバルト化合物、または、酸化剤を含む水溶液と水酸化ナトリウム水溶液とを共に水酸化コバルト粉末に加えることによって得られるコバルト化合物、または酸素雰囲気下において水酸化コバルト粉末を焼成して得られるコバルト化合物を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルカリ蓄電池に用いられるコバルト化合物であって、水酸化コバルト粉末と水酸化ナトリウム粉末とを混合し、酸素雰囲気下で加熱処理して得られるコバルト化合物。

【請求項 2】 アルカリ蓄電池に用いられるコバルト化合物であって、酸化剤を含む水溶液と水酸化ナトリウム水溶液とを共に水酸化コバルト粉末に加えることによって得られるコバルト化合物。

【請求項 3】 前記酸化剤が、過酸化水素、臭素、塩素、次亜塩素酸ナトリウムおよび過硫酸塩から選ばれる少なくとも 1 つを含む請求項 2 に記載のコバルト化合物。

【請求項 4】 アルカリ蓄電池に用いられるコバルト化合物であって、酸素雰囲気下において、90℃～140℃の範囲内の温度で水酸化コバルト粉末を焼成して得られるコバルト化合物。

【請求項 5】 前記水酸化コバルト粉末が、ニッケル、亜鉛、鉄、マンガン、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、リチウム、ナトリウム、イットリウムおよびイッテルビウムから選ばれる少なくとも 1 つが固溶された水酸化コバルトからなる請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載のコバルト化合物。

【請求項 6】 アルカリ蓄電池に用いられるコバルト化合物の製造方法であって、水酸化コバルト粉末と水酸化ナトリウム粉末とを混合し、酸素雰囲気下で加熱処理する工程を含むことを特徴とするコバルト化合物の製造方法。

【請求項 7】 アルカリ蓄電池に用いられるコバルト化合物の製造方法であって、酸化剤を含む水溶液と水酸化ナトリウム水溶液とを共に水酸化コバルト粉末に加える工程を含むことを特徴とするコバルト化合物の製造方法。

【請求項 8】 前記酸化剤が、過酸化水素、臭素、塩素、次亜塩素酸ナトリウムおよび過硫酸塩から選ばれる少なくとも 1 つを含む請求項 7 に記載のコバルト化合物の製造方法。

【請求項 9】 アルカリ蓄電池に用いられるコバルト化合物の製造方法であって、酸素雰囲気下において、90℃～140℃の範囲内の温度で水酸化コバルト粉末を焼成する工程を含むことを特徴とするコバルト化合物の製造方法。

【請求項 10】 前記水酸化コバルト粉末が、ニッケル、亜鉛、鉄、マンガン、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、リチウム、ナトリウム、イットリウムおよびイッテルビウムから選ばれる少なくとも 1 つが固溶された水酸化コバルトからなる請求項 6 ないし 9 のいずれかに記載のコバルト化合物の製造方法。

【請求項 11】 電解液を備えるアルカリ蓄電池に用い

られるアルカリ蓄電池用正極板であって、導電性の支持体と前記支持体に支持された活物質ペーストとを備え、

前記活物質ペーストは、水酸化ニッケルと、請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のコバルト化合物と、前記コバルト化合物よりも前記電解液に対する溶解度が高い易溶性コバルト化合物とを含むことを特徴とするアルカリ蓄電池用正極板。

【請求項 12】 前記易溶性コバルト化合物は、金属コバルト、水酸化コバルト、一酸化コバルトおよび硫酸コバルトから選ばれる少なくとも 1 つである請求項 11 に記載のアルカリ蓄電池用正極板。

【請求項 13】 前記易溶性コバルト化合物が、ニッケル、亜鉛、鉄、マンガン、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、リチウム、ナトリウム、イットリウムおよびイッテルビウムから選ばれる少なくとも 1 つが固溶された水酸化コバルトを含む請求項 11 に記載のアルカリ蓄電池用正極板。

【請求項 14】 正極板と負極板と電解液とを備えるアルカリ蓄電池であって、

前記正極板は、水酸化ニッケルと、請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のコバルト化合物と、前記コバルト化合物よりも前記電解液に対する溶解度が高い易溶性コバルト化合物とを含むことを特徴とするアルカリ蓄電池。

【請求項 15】 前記易溶性コバルト化合物は、金属コバルト、水酸化コバルト、一酸化コバルトおよび硫酸コバルトから選ばれる少なくとも 1 つである請求項 14 に記載のアルカリ蓄電池。

【請求項 16】 前記易溶性コバルト化合物が、ニッケル、亜鉛、鉄、マンガン、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、リチウム、ナトリウム、イットリウムおよびイッテルビウムから選ばれる少なくとも 1 つが固溶された水酸化コバルトを含む請求項 14 に記載のアルカリ蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルカリ蓄電池に用いられるコバルト化合物、およびその製造方法、ならびにそれを用いたアルカリ蓄電池用正極板およびアルカリ蓄電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、様々な用途、特に電気自動車やハイブリッド車用の電源として、長寿命で信頼性が高い二次電池の開発が望まれている。そのような二次電池としては、水酸化ニッケルを活物質とするアルカリ蓄電池が有望である。このアルカリ蓄電池では、正極における活物質の利用率を高めるために、正極にコバルトを添加して導電性ネットワークを形成する方法が提案されている。具体的には、たとえば、以下の 3 つの方法が提案されている。

【0003】第1の方法は、2価を超えるコバルトを主体とする化合物で被覆された水酸化ニッケル活物質と、2価以下のコバルトを主体とする化合物とを含有させた正極板を用いる方法である（特開平10-270039号公報参照）。

【0004】第2の方法は、電極活物質と塩化コバルトおよび水を含むペーストを多孔質金属電極基材に充填した正極板を用いる方法である（特開平10-106555号公報参照）。

【0005】第3の方法は、ペースト式ニッケル正極として、平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の CoF_2 粉末を、当該 CoF_2 粉末と活物質粉末との総量に対して3~15重量%、好ましくは8~12重量%添加した正極を用いる方法である（特開平7-169466号公報参照）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来の方法では、自動車の寿命と同等の長寿命という、近年の蓄電池への要望には十分に対応できていないという問題があった。

【0007】また、上記第1の方法では、活物質表面にコバルト化合物の被覆層を形成し、かつ酸化処理をする必要があり、工程が非常に煩雑になるという問題があった。この煩雑なプロセスがネックとなるため、第1の方法は量産化には不適切であった。

【0008】また、上記第2および第3の方法では、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ の生成後に、電解液内に多量の塩化物イオンまたはフッ化物イオンが残留してしまい、活物質の反応が阻害されて利用率が低下するという問題があった。また、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ の生成に際して、電解液中の水酸化物イオンとコバルト化合物の陰イオンとを消費するため、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 生成反応のバラツキが電解液濃度のバラツキとなって電池特性のバラツキが生じやすいという問題があった。さらに、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ は、極板内だけでなくセパレータ上にも析出するため、微小短絡を引き起こすという問題もあった。

【0009】上記問題を解決するため、本発明は、寿命が長く信頼性が高いアルカリ蓄電池を製造できるコバルト化合物、およびその製造方法、ならびにそれを用いたアルカリ蓄電池用正極板およびアルカリ蓄電池を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の第1のコバルト化合物は、アルカリ蓄電池に用いられるコバルト化合物であって、水酸化コバルト粉末と水酸化ナトリウム粉末とを混合し、酸素雰囲気下で加熱処理して得られるコバルト化合物である。また、本発明の第2のコバルト化合物は、アルカリ蓄電池に用いられるコバルト化合物であって、酸化剤を含む水溶液と水酸化ナトリウム水溶液とを共に水酸化コバルト粉末に加えることによって得られるコバルト化合物である。

本発明の第3のコバルト化合物は、アルカリ蓄電池に用いられるコバルト化合物であって、酸素雰囲気下において、 $90^\circ\text{C}\sim 140^\circ\text{C}$ の範囲内の温度で水酸化コバルト粉末を焼成して得られるコバルト化合物である。上記第1、第2または第3のコバルト化合物によれば、長寿命で信頼性が高いアルカリ蓄電池を製造できる。また、上記第1、第2または第3のコバルト化合物は、コバルトをコートして処理する従来の方法に比べて容易な方法で製造できるため、安価に製造することが可能である。

10 【0011】上記第2のコバルト化合物では、前記酸化剤が、過酸化水素、臭素、塩素、次亜塩素酸ナトリウムおよび過硫酸塩から選ばれる少なくとも1つを含んでもよい。上記構成によれば、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ を十分に反応させることができる。

【0012】上記第1、第2および第3のコバルト化合物では、前記水酸化コバルト粉末が、ニッケル、亜鉛、鉄、マンガン、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、リチウム、ナトリウム、イットリウムおよびイッテルビウムから選ばれる少なくとも1つが固溶された水酸化コバルトからなるものでもよい。上記構成によれば、コバルト化合物の導電性や溶解度を変化させることができ、用途に応じたアルカリ蓄電池を製造できるコバルト化合物が得られる。

【0013】また、本発明の第1のコバルト化合物の製造方法は、アルカリ蓄電池に用いられるコバルト化合物の製造方法であって、水酸化コバルト粉末と水酸化ナトリウム粉末とを混合し、酸素雰囲気下で加熱処理する工程を含むことを特徴とする。

【0014】また、本発明の第2のコバルト化合物の製造方法は、アルカリ蓄電池に用いられるコバルト化合物の製造方法であって、酸化剤を含む水溶液と水酸化ナトリウム水溶液とを共に水酸化コバルト粉末に加える工程を含むことを特徴とする。

【0015】上記第2の製造方法では、前記酸化剤が、過酸化水素、臭素、塩素、次亜塩素酸ナトリウムおよび過硫酸塩から選ばれる少なくとも1つを含んでもよい。

【0016】また、本発明の第3のコバルト化合物の製造方法は、アルカリ蓄電池に用いられるコバルト化合物の製造方法であって、酸素雰囲気下において、 $90^\circ\text{C}\sim 140^\circ\text{C}$ の範囲内の温度で水酸化コバルト粉末を焼成する工程を含むことを特徴とする。

【0017】上記第1、第2および第3の製造方法では、前記水酸化コバルト粉末が、ニッケル、亜鉛、鉄、マンガン、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、リチウム、ナトリウム、イットリウムおよびイッテルビウムから選ばれる少なくとも1つが固溶された水酸化コバルトからなるものでもよい。

【0018】また、本発明のアルカリ蓄電池用正極板は、電解液を備えるアルカリ蓄電池に用いられるアルカ

リ蓄電池用正極板であって、導電性の支持体と前記支持体に支持された活物質ペーストとを備え、前記活物質ペーストは、水酸化ニッケルと、上記第1、第2または第3のコバルト化合物と、前記コバルト化合物よりも前記電解液に対する溶解度が高い易溶性コバルト化合物とを含むことを特徴とする。

【0019】上記アルカリ蓄電池用正極板では、前記易溶性コバルト化合物は、金属コバルト、水酸化コバルト、一酸化コバルトおよび硫酸コバルトから選ばれる少なくとも1つであってもよい。上記構成によれば、導電性の高いコバルトネットワークの形成が促進され、高利用率、高出力なアルカリ蓄電池を製造できる正極板が得られる。

【0020】上記アルカリ蓄電池用正極板では、前記易溶性コバルト化合物が、ニッケル、亜鉛、鉄、マンガ

ン、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、リチウム、ナトリウム、イットリウムおよびイッテルビウムから選ばれる少なくとも1つが固溶された水酸化コバルトを含んでもよい。上記構成によれば、コバルト化合物の導電性や溶解度を変化させることができ、用途に応じたアルカリ蓄電池を製造できる正極板が得られる。

【0021】また、本発明のアルカリ蓄電池は、正極板と負極板と電解液とを備えるアルカリ蓄電池であって、前記正極板は、水酸化ニッケルと、上記第1、第2または第3のコバルト化合物と、前記コバルト化合物よりも前記電解液に対する溶解度が高い易溶性コバルト化合物とを含むことを特徴とする。

【0022】上記アルカリ蓄電池では、前記易溶性コバルト化合物は、金属コバルト、水酸化コバルト、一酸化コバルトおよび硫酸コバルトから選ばれる少なくとも1つであってもよい。

【0023】上記アルカリ蓄電池では、前記易溶性コバルト化合物が、ニッケル、亜鉛、鉄、マンガ

ン、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、リチウム、ナトリウム、イットリウムおよびイッテルビウムから選ばれる少なくとも1つが固溶された水酸化コバルトを含んでもよい。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0025】（実施形態1）実施形態1では、本発明のコバルト化合物およびその製造方法について、一例を説明する。なお、実施形態1のコバルト化合物の製造方法によって製造されたコバルト化合物は、本発明のコバルト化合物の一例である。

【0026】実施形態1のコバルト化合物の製造方法は、アルカリ蓄電池に用いられるコバルト化合物の製造方法であって、水酸化コバルト粉末と水酸化ナトリウム粉末とを混合し、酸素雰囲気下で加熱処理する工程を含

む。

【0027】ここで、水酸化コバルト粉末とは、本質的に水酸化コバルトからなる粉末である。具体的には、たとえば、水酸化コバルトのみからなる粉末、または金属元素が固溶された水酸化コバルトからなる粉末を用いることができる。より具体的には、たとえば、ニッケル、亜鉛、鉄、マンガ

ン、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、リチウム、ナトリウム、イットリウムおよびイッテルビウムから選ばれる少なくとも1つが固溶された水酸化コバルトからなる粉末を用いることができる。水酸化コバルト粉末の平均粒径は、たとえば、0.5 μm~10 μmの範囲内であり、1.0 μm~5.0 μmの範囲内が好ましい。

【0028】水酸化ナトリウム粉末の平均粒径は、たとえば、10 μm~1000 μmの範囲内であり、100 μm~500 μmの範囲内が好ましい。

【0029】水酸化コバルト粉末100重量部に対する水酸化ナトリウム粉末の量は、たとえば100重量部~500重量部の範囲内であり、好ましくは、200重量部~300重量部の範囲内である。

【0030】上記工程における加熱処理は、たとえば、80℃~150℃の範囲内の温度で、12時間~36時間加熱すればよい。

【0031】上記実施形態1の製造方法で製造されるコバルト化合物（本発明のコバルト化合物）によれば、以下で説明するように、長寿命で信頼性が高いアルカリ蓄電池を製造できる。

【0032】（実施形態2）実施形態2では、本発明のコバルト化合物およびその製造方法について、他の一例を説明する。なお、実施形態2のコバルト化合物の製造方法によって製造されたコバルト化合物は、本発明のコバルト化合物の他の一例である。

【0033】実施形態2のコバルト化合物の製造方法は、アルカリ蓄電池に用いられるコバルト化合物の製造方法であって、酸化剤を含む水溶液と水酸化ナトリウム水溶液とを共に水酸化コバルト粉末に加える工程を含む。

【0034】上記酸化剤は、過酸化水素、臭素、塩素、次亜塩素酸ナトリウムおよび過硫酸塩から選ばれる少なくとも1つを含むことが好ましい。

【0035】上記水酸化コバルト粉末とは、本質的に水酸化コバルトからなる粉末である。具体的には、たとえば、水酸化コバルトのみからなる粉末、または金属元素が固溶された水酸化コバルトからなる粉末を用いることができる。より具体的には、たとえば、ニッケル、亜鉛、鉄、マンガ

径は、たとえば、 $0.5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の範囲内であり、 $1.0\mu\text{m}\sim 5.0\mu\text{m}$ の範囲内が好ましい。

【0036】上記実施形態2の製造方法で得られるコバルト化合物（本発明のコバルト化合物）によれば、以下で説明するように、長寿命で信頼性が高いアルカリ蓄電池を製造できる。

【0037】（実施形態3）実施形態3では、本発明のコバルト化合物およびその製造方法について、他の一例を説明する。なお、実施形態3のコバルト化合物の製造方法によって製造されたコバルト化合物は、本発明のコバルト化合物の他の一例である。

【0038】実施形態3のコバルト化合物の製造方法は、アルカリ蓄電池に用いられるコバルト化合物の製造方法であって、酸素雰囲気下において、 $90^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度で水酸化コバルト粉末を焼成する工程を含む。

【0039】上記水酸化コバルト粉末とは、本質的に水酸化コバルトからなる粉末である。具体的には、たとえば、水酸化コバルトのみからなる粉末、または金属元素が固溶された水酸化コバルトからなる粉末を用いることができる。より具体的には、たとえば、ニッケル、亜鉛、鉄、マンガン、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、リチウム、ナトリウム、イットリウムおよびイッテルビウムから選ばれる少なくとも1つが固溶された水酸化コバルトからなる粉末を用いることができる。水酸化コバルト粉末の平均粒径は、たとえば、 $0.5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の範囲内であり、 $1.0\mu\text{m}\sim 5.0\mu\text{m}$ の範囲内が好ましい。

【0040】上記実施形態3の製造方法で得られるコバルト化合物（本発明のコバルト化合物）によれば、以下で説明するように、長寿命で信頼性が高いアルカリ蓄電池を製造できる。

【0041】（実施形態4）実施形態4では、本発明のアルカリ蓄電池用正極板について説明する。実施形態4のアルカリ蓄電池用正極板は、電解液を備えるアルカリ蓄電池に用いられるアルカリ蓄電池用正極板であって、導電性の支持体と支持体に支持された活物質ペーストとを備える。そして、活物質ペーストは、水酸化ニッケルと、本発明のコバルト化合物（実施形態1、2または3に記載のコバルト化合物）と、本発明のコバルト化合物よりも電解液に対する溶解度が高い易溶性コバルト化合物とを含む。

【0042】実施形態4のアルカリ蓄電池用正極板は、水酸化ニッケル100重量部に対して、本発明のコバルト化合物を、たとえば、5重量部～20重量部含み、5重量部～10重量部含むことが好ましい。また、水酸化ニッケル100重量部に対して上記易溶性コバルト化合物を、たとえば、5重量部～20重量部含み、5重量部～10重量部含むことが好ましい。

【0043】本発明のコバルト化合物は、電解液に対す

る溶解度が低い。たとえば、比重1.3の水酸化カリウム水溶液に対する溶解度は、 $1\mu\text{g/g}$ 以下である。一方、上記易溶性コバルト化合物は、比重1.3の水酸化カリウム水溶液に対する溶解度が、 $100\mu\text{g/g}\sim 10000\mu\text{g/g}$ の範囲内である。

【0044】上記導電性の支持体には、パンチングメタルや多孔性の集電体を用いることができる。具体的には、発泡状ニッケル多孔体を用いることができる。

【0045】上記活物質ペーストは、活物質として水酸化ニッケルを含み、必要に応じてさらに他の添加剤を含む。

【0046】上記易溶性コバルト化合物には、金属コバルト、水酸化コバルト、一酸化コバルトおよび硫酸コバルトから選ばれる少なくとも1つを用いることができる。より具体的には、上記易溶性コバルト化合物として、ニッケル、亜鉛、鉄、マンガン、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、リチウム、ナトリウム、イットリウムおよびイッテルビウムから選ばれる少なくとも1つが固溶された水酸化コバルトを用いることができる。

【0047】上記電解液には、アルカリ蓄電池に一般的に用いられる電解液を用いることができる。具体的には、水酸化カリウムを主な溶質とした、比重1.3程度のアルカリ水溶液を用いることができる。

【0048】上記実施形態4のアルカリ蓄電池用正極板によれば、以下に説明するように、長寿命で信頼性が高いアルカリ蓄電池を製造できる。

【0049】（実施形態5）実施形態5では、本発明のアルカリ蓄電池について説明する。

【0050】実施形態5のアルカリ蓄電池は、正極板と負極板と電解液とを備えるアルカリ蓄電池であって、正極板は、水酸化ニッケルと、本発明のコバルト化合物（実施形態1、2または3のコバルト化合物）と、本発明のコバルト化合物よりも電解液に対する溶解度が高い易溶性コバルト化合物とを含む。すなわち、本発明のアルカリ蓄電池は、正極板として、実施形態4に記載の本発明のアルカリ蓄電池用正極板を用いる。

【0051】本発明のアルカリ蓄電池としては、たとえば、ニッケル・水素二次電池や、ニッケルカドミウム二次電池が挙げられる。

【0052】正極板以外の部分は、通常のアルカリ蓄電池に使用されるものを用いることができる。負極板には、たとえば、水素吸蔵合金を主体とする負極板や、水酸化カドミウムを主体とする負極板を用いることができる。また、セパレータには、たとえば、親水化処理を行ったポリプロピレン不織布を用いることができる。また、電解液には、たとえば、水酸化カリウムを主な溶質とした、比重1.3程度のアルカリ水溶液を用いることができる。

【0053】上記実施形態5のアルカリ蓄電池では、正

極板が、電解液に対する溶解度が異なる 2 種類のコバルト化合物を含んでいる。1 つのコバルト化合物は、電解液に対する溶解度が低い本発明のコバルト化合物であり、他の 1 つのコバルト化合物は、電解液に対する溶解度が高い易溶性コバルト化合物である。本発明のアルカリ蓄電池では、溶解度の低いコバルト化合物が強固なネットワークを形成し、溶解度の高いコバルト化合物が微細なネットワークを形成する。このため、本発明のアルカリ蓄電池によれば、正極板内により緻密な導電性ネットワークを形成できる。また、本発明のアルカリ蓄電池では、導電性ネットワークの形成が $\text{Co}(\text{OH})_2$ の溶解・析出反応だけに依存しているわけではないため、溶解度が高いコバルト化合物の添加を抑えることができ、電解液の消費を最小限に抑え、かつ電解液のバラツキも最小限に抑えることができる。また、溶解度が極めて低い本発明のコバルト化合物を用いることによって、ほぼ極板内にだけ導電性のコバルトネットワークを形成できる。

【0054】このように、本発明のアルカリ蓄電池によれば、強固な導電性ネットワークを形成できるため、高出力化が可能である。また、本発明のアルカリ蓄電池では、従来のアルカリ蓄電池に比べて微小短絡を抑制できるため、長寿命で信頼性が高いアルカリ蓄電池が得られる。

【0055】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。

【0056】（実施例 1）実施例 1 では、本発明のコバルト化合物の製造方法によって、本発明のコバルト化合物を製造した一例について説明する。

【0057】まず、水酸化コバルトの粉末 100 g と水酸化ナトリウムの粉末 200 g とを乳鉢で素早く混合した。この混合物を、金属製のバットに広げて酸素雰囲気下のオートクレイブ中に配置し、120℃で 12 時間反応させた。この反応によって金属光沢を有する黒色の粉末の固まりが得られた。

*

	平均粒径 (μm)	比表面積 (m^2/g)	導電率 (Ωcm) ⁻¹	電解液への溶解度 ($\mu\text{g/g}$)	コバルト 価数
化合物 1	1.8	18.5	10.0	1.0未満	3.41
化合物 2	1.7	20.5	8.5	1.0未満	3.40
化合物 3	1.8	19.0	1.0×10^{-5}	1.0未満	2.98

【0066】また、化合物 1 および 2 について、X 線回折の測定を行った結果を図 1 に示す。また、化合物 3 について、X 線回折の測定を行った結果を図 2 に示す。

【0067】（実施例 4）実施例 4 では、本発明のアルカリ蓄電池用正極板を製造した一例について説明する。

【0068】まず、水酸化ニッケルの粉末 100 重量部と、化合物 1、2 または 3 の粉末を 5 重量部と、一酸化コバルトの粉末 5 重量部とに、水を加えて混練し活物質

*【0058】その後、得られた固まりを粉碎して細かくしたのち、粉碎物を、アルカリ性が抜けるまで十分に水洗した。その後、粉碎物の水分を蒸発させた。このようにして、本発明のコバルト化合物を作製した。以下、実施例 1 のコバルト化合物を化合物 1 という場合がある。

【0059】（実施例 2）実施例 2 では、本発明のコバルト化合物の製造方法によって、本発明のコバルト化合物を製造した他の一例について説明する。

【0060】まず、水酸化コバルトの粉末 100 g に、濃度が 40% の水酸化ナトリウム水溶液 200 ml を加えてよく攪拌した。さらに、攪拌を継続しながら、水酸化コバルトの粉末に濃度が 10% の過酸化水素水を少しずつ滴下した。

【0061】過酸化水素水の滴下によって、水酸化コバルトの粉末は徐々に変色した。反応に必要な量よりも過剰に過酸化水素水を滴下し（約 200 ml）、反応が十分に進行した時点で過酸化水素水の滴下を終了した。その後、得られた反応生成物をろ過し、十分な水洗を行って乾燥させた。このようにして本発明のコバルト化合物を作製した。以下、実施例 2 のコバルト化合物を、化合物 2 という場合がある。

【0062】（実施例 3）実施例 3 では、本発明のコバルト化合物の製造方法によって、本発明のコバルト化合物を製造した他の一例について説明する。

【0063】実施例 3 では、水酸化コバルトの粉末を金属製のバットに広げて酸素雰囲気下の恒温槽中に配置し、110℃で 24 時間放置（焼成）した。この熱処理によって、茶色の粉末が得られた。このようにして本発明のコバルト化合物を作製した。以下、実施例 3 のコバルト化合物を、化合物 3 という場合がある。

【0064】化合物 1、2 および 3 の代表的な物性値を、表 1 に示す。なお、表 1 の物性値は一例であって、製造の条件によって物性値は若干変化する。

【0065】

【表 1】

ペーストを作製した。この活物質ペーストを、発泡状ニッケル多孔体（多孔度 95%、面密度 450 g/cm²）に充填し、乾燥、加圧したのち、所定の寸法に切断して本発明の正極板（ニッケル正極板）を得た。一方、比較例として、化合物 1、2 または 3 の粉末 5 重量部の代わりに水酸化コバルトの粉末 5 重量部を用い、上記と同様の方法で比較例の正極板（ニッケル正極板）を作製した。

【0069】このようにして、理論容量1000mAhのニッケル正極板(厚さ:0.5mm、幅:35mm、長さ:110mm)を4種類作製した。

【0070】(実施例5) 実施例5では、本発明のアルカリ蓄電池を製造した一例について説明する。実施例5で作製したAAサイズの密閉型ニッケル・水素蓄電池について、一部分解斜視図を図3に模式的に示す。

【0071】実施例5のニッケル・水素蓄電池20は、負極端子を兼ねるケース21と、ケース21内に封入された正極板22、負極板23、電解液(図示せず)、および正極板22と負極板23との間に配置されたセパレータ24と、安全弁を備える封口板25とを備える。

【0072】正極板22には、実施例4で説明した4種類の正極板のいずれかを用いた。負極板23には、水素吸蔵合金(MmNi_{3.6}Co_{0.7}Mn_{0.4}Al_{0.3}; Mm:ミッシュメタル)を主体とする負極板を用いた。セパレータ24には、スルホン化されたポリプロピレンセパレータを用いた。電解液には、比重が1.3である水酸化カリウム水溶液中に、20g/lの濃度となるように水酸化リチウムを溶解させた電解液を用いた。

【0073】実施例5では、まず、セパレータ24を挟むように正極板22と負極板23とを対向させて渦巻き状に捲回し、ケース21に挿入した。その後、電解液2.0cm³をケース21に注液し、封口板25で封口した。このようにして、正極板が異なる4種類のニッケル・水素蓄電池を製造した。以下、化合物1を用いた電池を電池1といい、化合物2を用いた電池を電池2といい、化合物3を用いた電池を電池3という。また、比較例の正極板を用いた電池を比較電池1という。

【0074】上記4種類の電池について、充放電サイクル試験を行い、放電容量と内部抵抗とを測定した結果を図4に示す。充放電サイクルは、2A(2C)の電流で充放電を繰り返すことによって行った。

【0075】図4から明らかなように、本発明の電池1、2および3は、比較電池1に比べてサイクル初期から内部抵抗が低く、サイクルを繰り返しても内部抵抗の上昇が少なかった。また、電池1、2および3は、サイクル経過に伴う放電容量の低下も小さかった。

【0076】次に、電池1、電池2、電池3および比較電池1について、それぞれ、サイクル試験前のものと5000サイクル後のものを用意した。そして、この8種類の電池を、65℃の環境下に放置して48時間おきに電池の電圧を測定した。測定結果を図5に示す。

【0077】図5に示すように、比較電池1では、サイクル前のものが72日目以降に急激に電圧が低下して0

Vになり、サイクル後のものも90日目以降に電圧が急激に低下して0Vになった。これは、正極板中に残っていた未反応の水酸化コバルトが電解液中に溶出し、セパレータ中に導電性のコバルト化合物が析出して正極板と負極板とが短絡したためであると考えられる。図5の結果から、サイクル前の比較電池1には、サイクル後の比較電池1に比べて、未反応な水酸化コバルトがより多く残留していると考えられる。

【0078】一方、本発明の電池1、2および3は、サイクル前もサイクル後も電圧の低下が少なく、90日を経過しても高い電池電圧を維持した。そして、300日経過後も、1V以上の電池電圧を維持した。

【0079】以上、本発明の実施の形態について例を挙げて説明したが、本発明は、上記実施の形態に限定されず本発明の技術的思想に基づき他の実施形態に適用することができる。

【0080】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のコバルト化合物およびその製造方法によれば、寿命が長く信頼性が高いアルカリ蓄電池を製造できるコバルト化合物が得られる。

【0081】また、本発明のアルカリ蓄電池用正極板によれば、寿命が長く信頼性が高いアルカリ蓄電池を製造できる正極板が得られる。

【0082】また、本発明のアルカリ蓄電池によれば、寿命が長く信頼性が高いアルカリ蓄電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のコバルト化合物についてX線回折の測定結果の一例を示す図である。

【図2】 本発明のコバルト化合物についてX線回折の測定結果の他の一例を示す図である。

【図3】 本発明のアルカリ蓄電池について一例を示す一部分解斜視図である。

【図4】 本発明のアルカリ蓄電池についてサイクル試験の結果の一例を示す図である。

【図5】 本発明のアルカリ蓄電池について放置試験の結果の一例を示す図である。

【符号の説明】

20 アルカリ蓄電池

21 ケース

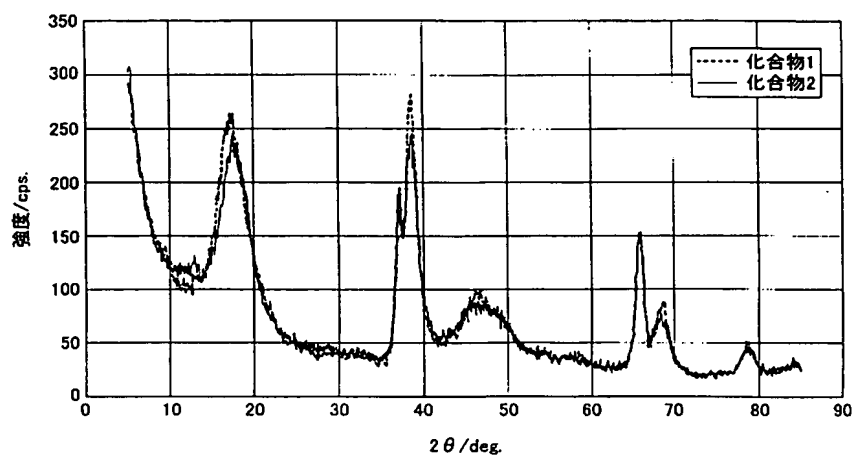
22 正極板(アルカリ蓄電池用正極板)

23 負極板

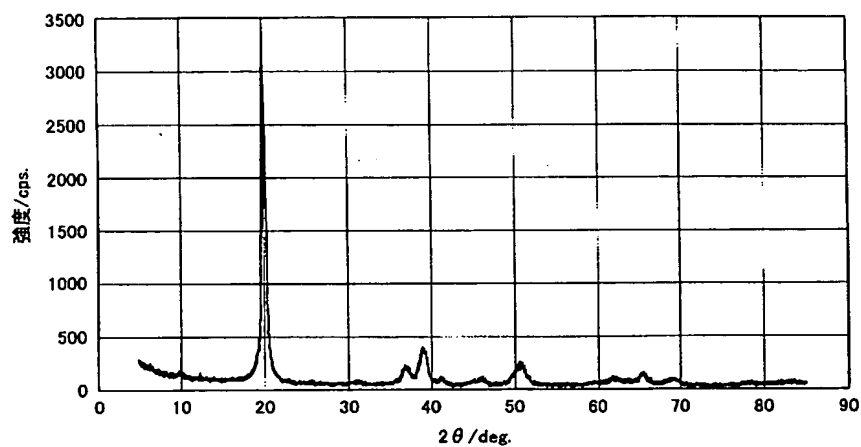
24 セパレータ

25 封口板

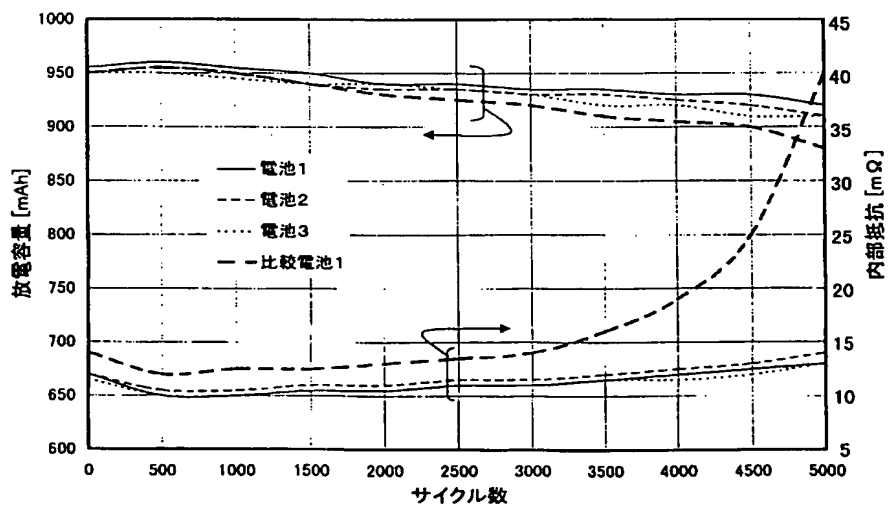
【図1】



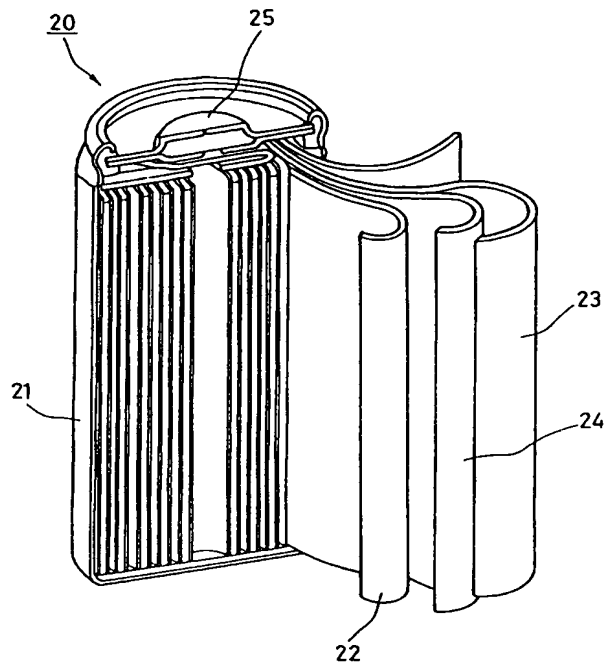
【図2】



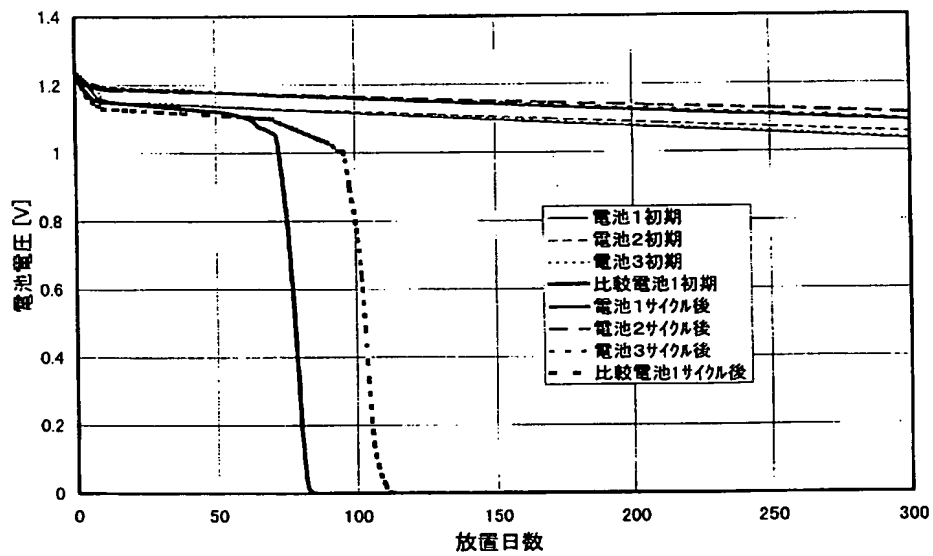
【図4】



【図3】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 山田 敏弘
静岡県湖西市境宿555番地 パナソニック
E V エナジー株式会社内

(72)発明者 森下 展安
静岡県湖西市境宿555番地 パナソニック
E V エナジー株式会社内

(72)発明者 伊藤 康次郎
静岡県湖西市境宿555番地 パナソニック
E V エナジー株式会社内

Fターム(参考) 4G048 AA03 AA04 AA05 AC06 AD03
AE05
5H028 BB05 BB06 EE01 EE02 EE04
EE05 FF04 HH08
5H050 AA07 BA11 CA02 CA03 CB16
GA02 GA10 GA15 GA27 HA14